

CHROM. 4706

APPARATUR ZUR GELIONOPHORESE IN NICHTWÄSSRIGEN  
LÖSUNGSMITTELN

E BLASIUS UND U. WENZEL

*Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken  
(B.R.D.)*

(Eingegangen am 11. März 1970)

## SUMMARY

*Apparatus for gel ionophoresis in non-aqueous solvents*

A simple ionophoretic technique has been developed using the method of moving boundaries. Stabilisation of the separating media can be accomplished by gel-forming cellulose acetate. The gelling agents hold out promise of use on a wider scale for ionophoresis in non-aqueous solvents. The method is verified by separating  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  and  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  in formamide.

## EINLEITUNG

Die Trennung von chemisch sehr ähnlichen, kinetisch stabilen Komplexionen lässt sich mit ionophoretischen Methoden sowohl in analytischem als auch in präparativem Masstab gut durchführen. Hier sind besonders die Arbeiten von BLASIUS und Mitarbeitern<sup>1-5</sup> sowie PREETZ und Mitarbeitern<sup>6-10</sup> zu nennen.

Lassen sich Solvolysereaktionen mit den Bestandteilen des Wassers, d.h.  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{OH}^-$ , nicht verhindern, so kann Herstellung und Trennung der Komplexe in nichtwässrigen Lösungsmitteln erfolgen. Dazu wird ein ionophoretisches Verfahren entwickelt, das nach der Methode der wandernden Grenzflächen arbeitet und durch eine Stabilisierung des Trennmediums mit einem Gel eine Trennung in analytischen Mengen erlaubt. Das Gel besteht aus Celluloseacetat als Gelbildner und Formamid als Lösungsmittel. Die Erprobung des Verfahrens erfolgt an dem Gemisch der Komplexionen  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  und  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Es dient als Grundlage für die in einer späteren Mitteilung beschriebenen Trennung der hydrolyseempfindlichen Gemischtligandkomplexe  $[\text{Cr}(\text{SCN})_{6-x}(\text{CN})_x]^{3-}$  ( $x = 0, 1 \dots 6$ ).

## GRUNDLAGEN

KOHLRAUSCH<sup>11</sup> entdeckte als erster die Fähigkeit von Elektrolytgemischen zur Ausbildung von Grenzflächen bei Stromdurchtritt. KENDALL und Mitarbeiter trennten Ionengemische nach der Methode der wandernden Grenzflächen<sup>12-18</sup>.

*Prinzip*<sup>19</sup>

In einem Trennrohr befindet sich das Anionengemisch  $A_1^-$ ,  $A_2^-$ ,  $A_3^-$ . Es wird von Anionen schneller Beweglichkeit an der Vorderfront und Anionen langsamer Beweglichkeit an der Rückfront begrenzt. Für die Beweglichkeit der vorliegenden Anionen gilt:

$$u_l < u_1 < u_2 < u_3 < u_s$$

wobei

$u_l$  = Beweglichkeit des langsamsten Ions an der Rückfront [ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ]

$u_s$  = Beweglichkeit des schnellsten Ions an der Vorderfront

Das gemeinsame Gegenion ist  $M^+$ .

Bei Anlegen einer Spannung setzt die ionophoretische Wanderung ein. Vorder- und Rückfront werden sofort scharf ausgebildet, während sich die Anionen  $A_1^-$ ,  $A_2^-$ ,  $A_3^-$  langsam entmischen. Bei vollständiger Trennung entstehen neue Grenzflächen, die mit konstanter Geschwindigkeit  $v$  wandern. Es gilt:

$$u_l E_l = u_1 E_1 = u_2 E_2 = u_3 E_3 = u_s E_s = v$$

wobei

$E$  = elektrische Feldstärke [ $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]

$v$  = Geschwindigkeit [ $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ]

Demnach verringert sich die Feldstärke stufenförmig zur Anode hin.

Störende Effekte, wie Diffusion und Konvektion, die die Trennschärfe herabsetzen können, werden ausgeglichen. Ionen mit grösserer Beweglichkeit eilen voraus, bis sie am Ort kleinerer Feldstärke die Geschwindigkeit  $v$  erreichen. Ionen mit geringer Beweglichkeit bleiben zurück, bis sie im Bereich ihrer Zone eine ausreichend hohe Feldstärke antreffen, die sie mit der Geschwindigkeit  $v$  wandern lässt.

Die Konzentrationen der einzelnen Zonen gehorchen im stationären Zustand der Kohlrauschbeziehung:

$$\frac{c_i}{n_i} = \text{const.}$$

wobei

$c_i$  = Konzentration

$n_i$  = Überföhrungszahl

*Gelionophorese*

Die Gelionophorese verbindet Eigenschaften der trägerfreien und trägerhaltigen Ionophorese. Die homogene Phase bleibt bei der Stabilisierung des Systems erhalten. Konvektion und Diffusion werden jedoch gegenüber der freien Ionophorese herabgesetzt. Adsorption und Chemisorption können den Trenneffekt beeinflussen.

Bisher wurden gelionophoretische Trennungen nur in wässrigem Medium durchgeführt. In einer Monographie<sup>20</sup> sind die gebräuchlichsten Gelbildner zusammengefasst. Für die Gelionophorese in nichtwässrigen Lösungsmitteln muss der Gelbildner folgende Bedingungen erfüllen:

- (a) Gelierfähigkeit mit dem betreffenden organischen Lösungsmittel,
- (b) Indifferenz gegenüber den Trennschubstanzen,
- (c) Starke Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Gels.

*Ionophorese in nichtwässrigen Lösungsmitteln*

Die Gesetze über die Wanderung elektrisch geladener Teilchen gelten grundsätzlich auch in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Für gleichartige Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln gilt die Waldensche Regel:

$$\Lambda_0 \cdot \eta = \text{const.}$$

wobei

$\Lambda_0$  = Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung

$\eta$  = Viskosität

Ionen mit grossem Radius, die offenbar keine Solvathülle besitzen, erfüllen diese Bedingung hinreichend genau.

Abweichungen von der Waldenschen Regel treten auf, wenn ein Komplexsalz in verschiedenen Lösungsmitteln eine unterschiedliche Primärdissoziation erfährt. Nur die effektive Beweglichkeit ist wirksam:

$$u_{\text{eff}} = u_0 \cdot \alpha$$

wobei

$u_{\text{eff}}$  = effektive Beweglichkeit

$u_0$  = Ionenbeweglichkeit bei vollständiger Primärdissoziation

$\alpha$  = Dissoziationsgrad

Eine unterschiedliche Dissoziation kann somit eine völlige Umkehr der Ionenfolge gleichartiger Komplexionen hervorrufen. Ein in Wasser langsam wanderndes Ion bildet in einem anderen Lösungsmittel die schnellstwandernde Zone. Diese Umkehr erfolgt bei der Trennung<sup>21</sup> von  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  und  $[\text{OsBr}_6]^{2-}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{NH}_3$ .

## EXPERIMENTELLES

Über die benutzten Chemikalien wurde bereits berichtet<sup>5</sup>.

*Apparatur*

Die Trenneinheit besteht aus zwei Elektrodentrögen, die mit einem Plastikschlauch aus PVC (Länge 1500 mm) verbunden sind. Sie ist mit dem Gel gefüllt und steht in einer Kühlwanne (Fig. 1). Zur Abführung der Jouleschen Wärme wird eine Kühlsole (Wasser-Glycerin, 3:1) von  $0^\circ$  durch die Wanne gepumpt. In einer breiteren Kühlwanne können auch mehrere Trenneinheiten untergebracht werden. Bedingt durch die Wandstärke (0.75 mm) und den Innendurchmesser (3 mm) des Schlauches

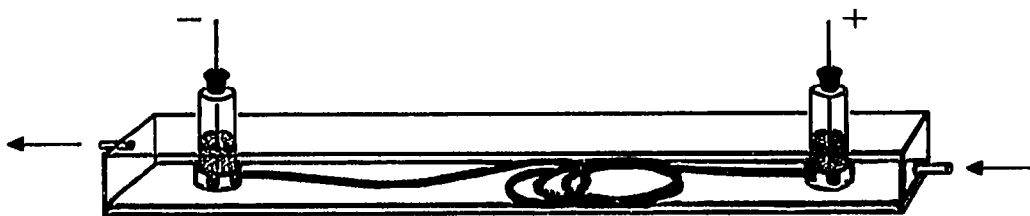


Fig. 1. Trennschlauchapparatur

entsteht ein Temperaturgefälle, das Dichte- und Viskositätsunterschiede bewirkt. Die Stabilisierung durch das Gel fängt diese Störungen grösstenteils auf.

Ein geeigneter Gelbildner für Formamid als Lösungsmittel ist Celluloseacetat F 900 der Farbenfabriken Bayer mit 2.5 veresterten Gruppen pro Baustein (56.1%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Das Gel wird durch Erhitzen eines Gemisches aus 2.5 Gew.-% Celluloseacetat und 97.5 Gew.-% Formamid auf  $130^\circ$  homogenisiert.

#### *Füllung der Trenneinheit*

Während der Füllung dürfen im Trennschlauch keine Luftblasen entstehen. Zur Füllung des Anodentrog und des Schlauches mit der gelierten Elektrolytlösung eines schnellwandernden Anions wird das Gel durch Überdruck in den Schlauch gepresst (Fig. 2). Das Einfüllen von 1–2 ml Trennlösung in den Schlauch geschieht durch einen leichten Unterdruck (Fig. 3). Anschliessend wird der Trennschlauch mit dem Kathodentrog, der die gelierte Elektrolytlösung eines langsam wandernden Anions enthält, verbunden.

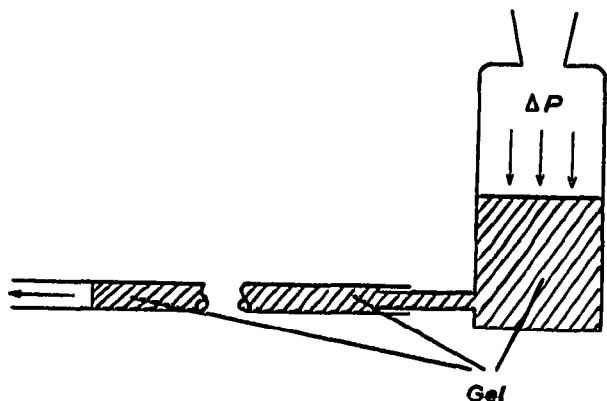


Fig 2. Füllung des Trennschlauches I.

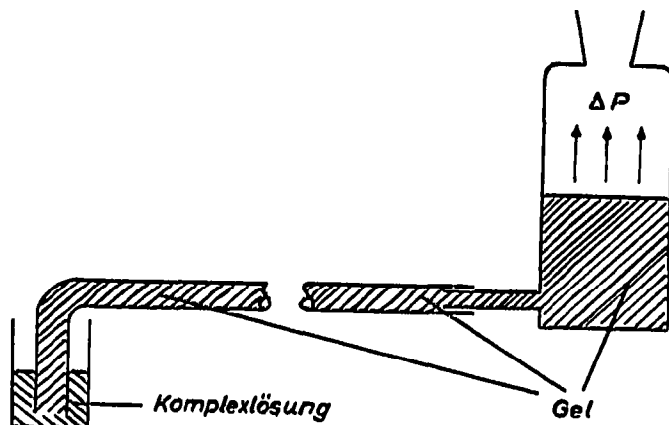


Fig 3. Füllung des Trennschlauches II

#### *Auswertung*

Während der Trennung ordnen sich die Komplexe in scharfen Fronten aneinander. Die Zonenlänge kann bei farbigen Ionen optisch leicht ermittelt werden. Eine Möglichkeit zur Festlegung der Zonen farbloser Komplexe bietet sich durch die Ermittlung der Feldstärkeprofile an.

Nach der Trennung schneidet man den Trennschlauch an den Fronten auseinander. Das Gel wird aus dem Schlauch herausgedrückt und die Komplexe können anschliessend mit einem geeigneten Lösungsmittel aus dem Gel eluiert werden.

#### MODELLTRENNUNGEN

$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$  und  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  sind leicht löslich in Formamid und erleiden bei  $0^\circ$  keine Solvolyse. Deshalb ist dieses Lösungsmittel für die Trennung geeignet. Die Trennbedingungen sind in der Tabelle I zusammengefasst. Die Angaben für die Konzentrationen der Trennlösung und des langsamen Elektrolyten sowie für die

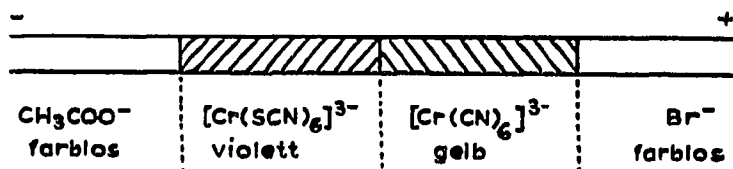
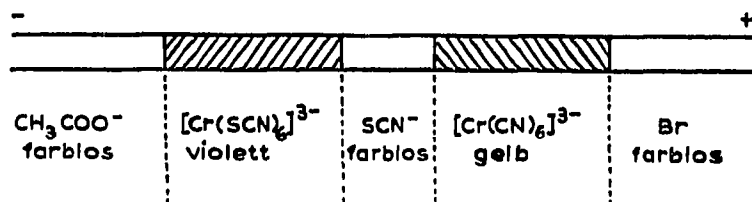
TABELLE I

## TRENNBEDINGUNGEN

Losungsmittel	Formamid
Gelbildner	2,5 Gew.-% F 900
Schneller Elektrolyt	0,66 M KBr
Trennlösung	Mischung aus 0,2 M $K_3[Cr(SCN)_6]$ und 0,2 M $K_3[Cr(CN)_6]$
Langsamer Elektrolyt	0,6 M $CH_3COOK$
Spannung	1,2 kV
Mittlere Feldstärke	8 V/cm
Stromstärke	10 mA
Trennzeit	24 h
Kühltemperatur	0°

Stromstärke gelten nur für den Beginn der ionophoretischen Trennung in der Trennschlauchapparatur. Im stationär dynamischen Zustand sind sie abhängig von der Konzentration des schnellwandernden Elektrolyten. Der Überschuss an Acetat ist notwendig, um eine Verarmung des Kathodentrogs zu verhindern.

Fig. 4 zeigt eine schematische Darstellung des Trennschlauches nach 24 h. Zur deutlicheren Unterscheidung der Grenzflächen kann zu der Trennlösung noch ein Zwischenion hinzugegeben werden, dessen Beweglichkeit zwischen denen der zu trennenden Komplexionen liegt. Das Zwischenion zwischen den Zonen der beiden Komplexionen verdeutlicht deren Auftrennung. Die Trennung mit dem Zwischenion  $SCN^-$  zeigt Fig. 5.

Fig. 4 Trennung von  $[Cr(SCN)_6]^{3-}$  und  $[Cr(CN)_6]^{3-}$ Fig. 5 Trennung von  $[Cr(SCN)_6]^{3-}$  und  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  mit Zwischenion

## DISKUSSION

Die Apparatur arbeitet diskontinuierlich nach dem Prinzip der Ionophorese der wandernden Grenzflächen.

Die Auswahl der Lösungsmittel ist ausschliesslich abhängig vom Trennproblem. Trennungen lassen sich sowohl in Wasser als auch in nichtwässrigen Lösungsmitteln vornehmen. Die Gelionophorese ist unempfindlich gegen kleine Temperaturschwankungen. Die Kühlung kann bis 0° herunter in einem offenen System erfolgen. Die

Konzentration in den Zonen wird durch die Konzentration des vorgegebenen schnellwandernden Anions bestimmt (Kohlrauschbeziehung). Besondere Steuerungsprobleme ergeben sich nicht. Die Trennung ist unempfindlich gegen Spannungsschwankungen. Es ist ohne weiteres möglich, die Spannung während der Trennung zu verändern. Spannungskonstanthalter sind nicht erforderlich. Der Lösungsmittelverbrauch ist ausserordentlich gering. Für eine Trennung werden 40–50 ml Lösungsmittel verbraucht. Dadurch wird auch die Brandgefahr durch Funkenübergänge bei organischen Substanzen gegenstandslos.

Diese Vorteile bedingen einen geringen apparativen Aufwand bei grosser Trennschärfe. Demgegenüber sind die folgenden drei Nachteile zu nennen, von denen die beiden letzteren durch Weiterentwicklung der Trennapparatur ausgeschaltet werden können.

(a) Die getrennten Komplexe müssen vom Gelbildner befreit werden. (b) Die Bedingungen der Kohlrauschbeziehung sind nicht vorgegeben, da die Konzentration an Acetationen im Kathodentrog so hoch gewählt werden muss, dass während der Ionophorese keine Verarmung eintritt. Anderenfalls wird der Stromfluss unterbrochen. (c) Das dritte Problem stellt die Abführung der in den Elektrodenrögen entstehenden Elektrolyseprodukte dar.

In einer verbesserten Apparatur müssen demnach die Elektrodenröge durch ein Diaphragma gegen den Trennschlauch abgegrenzt und laufend mit frischer Elektrolytlösung gespült werden.

Die für die Geldarstellung benutzten Hochpolymeren sind auf der Basis von Cellulose aufgebaut, deren Hydroxogruppen mit verschiedenen Carbonsäuren verestert sind. Die Löslichkeit und damit die Gelierfähigkeit hängt in erster Linie von den freien Hydroxylgruppen ab. Eine geringe Veresterung bewirkt eine grosse Löslichkeit im organischen Lösungsmittel. Ein entsprechendes Gel enthält einen grossen Gewichtsanteil an Gelbildner. Inhomogenitäten im Gel durch Austrocknen sind zu befürchten. Weiterhin bereitet eine spätere Elution mit Wasser Schwierigkeiten, da diese Cellulosecarboxylate etwas wasserlöslich sind. Bei sehr starker Veresterung ist die Löslichkeit der Celluloseacetate auch im organischen Lösungsmittel zu gering. Es bildet sich kein Gel. Als optimaler Gelbildner für Formamid als Lösungsmittel ergibt sich Celluloseacetat mit 2.5–2.6 veresterten Gruppen pro Moleküleinheit. Der Durchsatz während einer Gelionophorese hängt primär von der Löslichkeit der Elektrolyte im Lösungsmittel ab. Formamid löst jedoch viele Salze so gut, dass schon weit unterhalb der Sättigungskonzentration die Joulesche Wärme nicht mehr abgeführt werden kann.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein einfaches ionophoretisches Verfahren entwickelt, das nach dem Prinzip der wandernden Grenzflächen arbeitet. Die Stabilisierung der Trennmedien wird durch Gelierung mit Celluloseacetaten erreicht. Diese Gelbildner versprechen einen grösseren Anwendungsbereich für die Ionophorese in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Das Verfahren wird anhand einer Modelltrennung von  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  und  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  in Formamid erprobt.

Für die Bereitstellung von Mitteln danken wir der deutschen Forschungsgemeinschaft.

## LITERATUR

- 1 E. BLASIUS UND W. PREETZ, *Z Anorg Allgem. Chem.*, 332 (1964) 140
- 2 E. BLASIUS UND W. PREETZ, *Z Anorg. Allgem. Chem.*, 335 (1965) 1.
- 3 E. BLASIUS UND W. PREETZ, *Z Anorg. Allgem. Chem.*, 335 (1965) 16.
- 4 E. BLASIUS UND B. A. BILAL, *J. Chromatog.*, 18 (1965) 134
- 5 E. BLASIUS UND H. AUGUSTIN, *Z Anal Chem.*, 250 (1970) 191
- 6 W. PREETZ, *Z. Anorg Allgem. Chem.*, 348 (1966) 151.
- 7 W. PREETZ, *Talanta*, 13 (1966) 1649.
- 8 W. PREETZ UND H. L. PFEIFER, *Talanta*, 14 (1967) 143.
- 9 W. PREETZ UND H. L. PFEIFER, *Anal. Chim. Acta*, 38 (1966) 255.
- 10 W. PREETZ, U. WANNEMACHER UND S. DATTA, *Z. Anal. Chem.*, im Druck
- 11 F. KOHLRAUSCH, *Ann. Physik*, 62 (1897) 209.
- 12 J. KENDALL UND E. D. CRITTENDEN, *Proc. Natl. Acad. Sci. US*, 9 (1923) 75.
- 13 J. KENDALL UND J. F. WHITE, *Proc. Natl. Acad. Sci. US*, 10 (1924) 458.
- 14 J. KENDALL UND B. L. CLARKE, *Proc. Natl. Acad. Sci. US*, 11 (1925) 393
- 15 J. KENDALL UND W. WEST, *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 2619
- 16 J. KENDALL, E. R. JETTE UND W. WEST, *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 3114.
- 17 J. KENDALL, *Science*, 67 (1928) 163.
- 18 J. KENDALL, *Nature*, 150 (1942) 136.
- 19 W. PREETZ, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 11 (1969) 375
- 20 R. J. WIEME, *Agar Gel Ionophoresis*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1965.
- 21 W. PREETZ UND H. L. PFEIFER, *J Chromatog.*, 41 (1969) 500.

*J. Chromatog.*, 49 (1970) 527-533